



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06089948 A**(43) Date of publication of application: **29 . 03 . 94**

(51) Int. Cl.

H01L 23/29**H01L 23/31****C08K 7/10****C08L101/00**(21) Application number: **04240438**(22) Date of filing: **09 . 09 . 92**(71) Applicant: **NITTO DENKO CORP**(72) Inventor: **AOKI YUTAKA
TANIGAWA SATOSHI
OTA MUTSUOKO**(54) **SEMICONDUCTOR DEVICE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a semiconductor device sealed with a resin with low-stress and excellent heat resistance, especially, an optical semiconductor sealed with a transparent resin having low-stress and excellent heat resistance.

CONSTITUTION: This device is manufactured by sealing a semiconductor element with a resin composition composed of a thermosetting resin, curing agent, $\leq 5 \times 10^{-5}$ mol/g of a hydroxyl group, and silica particles having particle sizes of $\leq 0.1 \mu\text{m}$.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-89948

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 23/29				
23/31				
C 0 8 K 7/10	K C J	7242-4 J		
C 0 8 L 101/00		7242-4 J		
		8617-4M	H 0 1 L 23/ 30	R
			審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 4 頁)	

(21)出願番号 特願平4-240438

(22)出願日 平成4年(1992)9月9日

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 青木 豊

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 谷川 聡

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 太田 睦子

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(54)【発明の名称】 半導体装置

(57)【要約】

【目的】 低応力性、耐熱性に優れた封止樹脂により樹脂封止された半導体を提供するものであり、特に、低応力性、耐熱性に優れた透明封止樹脂により樹脂封止された光半導体を提供する。

【構成】 熱硬化性樹脂、硬化剤成分、および水酸基量が $5 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ 以下であり、かつ粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下であるシリカ粒子を含む樹脂組成物によって半導体素子を封止して半導体装置とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)～(C)成分を含む樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなる半導体装置。

(A) 熱硬化性樹脂。

(B) 硬化剤成分。

(C) 水酸基量が $5 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以下であり、かつ粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下であるシリカ粒子。

【請求項2】 (C)成分のシリカ粒子がヘキサメチルジシラザンあるいはシランカップリング剤でシリカ粒子を処理してなるものである請求項1記載の半導体装置。 10

【請求項3】 下記の(A)～(C)成分を含む半導体素子封止用熱硬化性樹脂組成物。

(A) 熱硬化性樹脂。

(B) 硬化剤成分。

(C) 水酸基量が $5 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以下であり、かつ粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下であるシリカ粒子。

【請求項4】 (C)成分のシリカ粒子がヘキサメチルジシラザンあるいはシランカップリング剤でシリカ粒子を処理してなるものである請求項3記載の半導体素子封止用熱硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性および低応力性に優れた封止樹脂により樹脂封止された半導体装置に関するものであり、特に透明封止樹脂により樹脂封止された光半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、多くの光半導体装置は透明エポキシ樹脂で封止されているが、樹脂硬化体の内部応力により、素子が劣化する問題がある。例えば、LED(発光ダイオード)の場合、輝度が低下する。そこで、本発明者達は、透明かつ低応力の樹脂硬化体を得るために、光の波長よりも十分に小さい、具体的には粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下のシリカ超微粒子を樹脂に充填することを提案した。(特願平3-133418)

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のようにシリカ超微粒子を樹脂に添加する方法は、樹脂硬化体の内部応力を低減し、かつ透明性を維持することは出来ても、未だ耐熱性において満足できるものではない。

【0004】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、シリカ超微粒子を充填した低応力性、耐熱性に優れた封止樹脂により樹脂封止された半導体装置を提供するものであり、特に低応力性、耐熱性に優れた透明封止樹脂により樹脂封止された光半導体装置を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、この発明の半導体装置は、下記の(A)～(C)成 50

分を含む熱硬化性樹脂組成物を用いて半導体素子を封止するという構成をとる。

(A) 熱硬化性樹脂。

(B) 硬化剤成分。

(C) 水酸基量が $5 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以下であり、かつ粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下であるシリカ粒子。

【0006】本発明者らは、一連の研究の過程で、シリカ粒子上への硬化剤成分の吸着には、シリカ粒子表面の水酸基が大きく関与していることを突き止めた。すなわち、水酸基量が少ないシリカを用いた場合、Tgは低下しないことを見出し、この発明に到達した。

【0007】本発明に用いる熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂(A成分)、硬化剤成分(B成分)及び、水酸基量が $5 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 以下であり、かつ粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下であるシリカ粒子(C成分)とを用いて得られるものであって、通常、液状、粉末状もしくは、この粉末を打錠したタブレット状になっている。

【0008】上記熱硬化性樹脂(A成分)としては、特にエポキシ樹脂が好適であり、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、など特に限定しないが、光半導体用の透明樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂が好ましい。このようなエポキシ樹脂としては、一般に、エポキシ当量100～1000、軟化点120℃以下のものが用いられる。光半導体用の透明樹脂としては、前二者のエポキシ樹脂に、他のエポキシ樹脂を併用しても良いが、その使用割合は、エポキシ樹脂全体の50重量%以下に設定するのが好適である。

【0009】硬化剤成分としては、硬化剤および硬化促進剤が含まれる。硬化剤としては、アミン系、酸無水物系、フェノール系硬化剤など特に限定しないが、光半導体用の透明樹脂としては、好ましくは、酸無水物系硬化剤が用いられ、その分子量は140～200程度のもものが好適である。例えば、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等の無色ないし淡黄色の酸無水物が挙げられる。上記酸無水物系硬化剤の配合量は、透明性エポキシ樹脂とともに用いられ、透明性エポキシ樹脂100重量部(以下、「部」と略す)に対して、50～200部の範囲に設定することが好ましい。また、硬化触媒としては、三級アミン、イミダゾール化合物及び有機金属錯塩等が挙げられる。

【0010】(C)成分としてのシリカ粒子を得るには通常、シリカ粒子を高温で処理することにより、表面の水酸基を少なくすることができる。また、他の方法としてはヘキサメチルジシラザン(以下、HMDSという)あるいはシランカップリング剤で、通常シリカ粒子表面の水酸基を処理することで、水酸基量を少なくすることが可能である。さらに、高温処理済みのシリカ粒子を

HMD Sあるいはシランカップリング剤で処理することで、より効果的に水酸基量を少なくすることも可能である。シランカップリング剤としては、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランなどのアルコキシシランなどが挙げられる。なお処理剤としてのHMD Sとシランカップリング剤を比較した場合、HMD Sの方が好適である。その理由は、HMD Sの方が得られる半導体装置の耐熱性および低応力性に優れるようになるからである。

【0011】本発明において用いるシリカ粒子は、上述の如き数値範囲の水酸基量と粒子径を有しているが、この数値範囲を外れると、透明性、耐熱性、低応力性が劣るという不都合が生ずるからである。

【0012】なお上記シリカ粒子(C成分)としては、単独で使っても良いし、通常のシリカと併用しても良い。その場合も、混在シリカの水酸基量は $5 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ 以下が好ましく、 $1 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ 以下であれば、なお好適である。その時の通常シリカの使用割合は、総シリカ量にたいして50重量%以下が望ましい。また、その場合のシリカ粒子の総量は、熱硬化性樹脂組成物全体の10~90重量%の範囲に設定すること*

$$\text{水酸基量 (mol/g)} = \frac{X \cdot Y}{Z} \times 10^{-3}$$

X: 水酸化ナトリウム水溶液の規定度、上記の場合X=0.05

Y: 水酸化ナトリウム水溶液の滴下量 (ml)

Z: シリカの質量 (g)

【0014】なお、本発明に用いる熱硬化性樹脂組成物には、上記(A)~(C)成分以外に、必要に応じて染料、変性剤、変色防止剤、老化防止剤、離型剤、反応性ないし非反応性の希釈剤などの従来公知の添加剤を適宜配合することができる。

【0015】上記熱硬化性樹脂組成物は、例えば次のように製造することができる。すなわち、上記各成分の原料を適宜配合し、予備混合した後、混練機に掛けて混練して熔融混合する。そして、これを室温に冷却した後、公知の手段によって、粉碎し、必要に応じて打錠するという一連の工程により製造することができる。熱硬化性樹脂組成物が液状の場合は、上記各成分を混合するだけでよい。ただし、シリカ粒子が超微粒子の場合、特願平4-116822のようにあらかじめ有機溶媒にシリカ超微粒子を分散させ、ついでこのシリカ超微粒子の分散液と樹脂成分を混合させ、その後、脱溶媒するとよい。

【0016】このような熱硬化性樹脂組成物を用いて、半導体素子の封止は、特に限定するものではなく、通常のトランスファー成形、注型などの公知のモールド方法により行うことができる。

*が望ましい。ただし、シリカの粒子径は、熱硬化性樹脂組成物が透明封止樹脂の場合は、透明性を保持するために、光の波長よりも充分に小さい粒子が必要のため、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。なお、光半導体用透明樹脂の透明性とは、着色透明の場合も含み、硬化体の厚さ1mm相当で、 600nm の波長の光透過率が80~100%であるものをいう。(測定は分光光度計による)。

【0013】シリカの水酸基量は次のような滴定で求めることができる。

1. 既知量(2g)のシリカ、エタノール10ml、界面活性剤10重量%水溶液2.5g、および塩化ナトリウム20重量%水溶液140mlを混合し、シリカ分散液を作製する。界面活性剤はエマルゲン910(花王(株)製)を使用する。

2. 上記シリカ分散液を攪拌しながら0.05N塩酸でpHを4.00に調製する。

3. 次に、0.05N水酸化ナトリウム水溶液をビュレットで徐々に滴下し、pHが9.00を30秒間保つ点を終点とし、その時の0.05N水酸化ナトリウム水溶液の消費量から水酸基量を数1により算出する。

【数1】

$$\text{水酸基量 (mol/g)} = \frac{X \cdot Y}{Z} \times 10^{-3}$$

【0017】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を説明する。

実施例1

30 粒子径が $0.07 \mu\text{m}$ で水酸基量が $20 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ であるシリカ超微粒子をHMD Sで表面処理することにより、水酸基量を $0.8 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ まで減少させた。このシリカ超微粒子200部、エポキシ当量185のビスフェノールA型エポキシ樹脂(液状樹脂)100部、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸100部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.4部、および酸化防止剤2.5部を混合し、シリカ超微粒子を含有するエポキシ樹脂組成物を得た。

実施例2

40 実施例1のHMD Sで表面処理したシリカ超微粒子150部、エポキシ当量650のビスフェノールA型エポキシ樹脂(固形樹脂)80部、トリグリシジルイソシアヌレート(固形樹脂)20部、テトラヒドロ無水フタル酸44部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.4部、および酸化防止剤2.5部を混合し、シリカ超微粒子を含有するエポキシ樹脂組成物を得た。

実施例3

50 メチルイソブチルケトンに分散した粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ で水酸基量が $40 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ であるシリカ超微粒子(溶媒中のシリカ超微粒子は30重量%であつ

た)をHMD Sで表面処理することにより、水酸基量を $0.5 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ まで減少させた。このシリカ超微粒子のメチルイソブチルケトン分散液200部にエポキシ当量650のビスフェノールA型エポキシ樹脂40部、トリグリシジルイソシアヌレート10部、テトラヒドロ無水フタル酸22部を溶解させた。そして、これを減圧して脱溶媒した後、硬化触媒として2-エチル-4-メチルイミダゾール0.2部、および酸化防止剤1.2部を混合し、シリカ超微粒子を含有するエポキシ樹脂組成物を得た。

実施例4

実施例3において表面処理をHMD Sから γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランに変えた以外は同様にして水酸基量 $4.6 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ のシリカ超微粒子を得て、実施例3と同様の作業により、シリカ超微粒子を含有するエポキシ樹脂組成物を得た。

比較例1

実施例1において、シリカをHMD Sで表面処理しなかった。

比較例2

* 実施例2において、シリカをHMD Sで表面処理しなかった。

比較例3

実施例3において、シリカをHMD Sで表面処理しなかった。

【0018】次に、実施例1~4及び比較例1~3で得られたエポキシ樹脂組成物を用いて、硬化温度150℃で、LEDを樹脂封止して光半導体装置を作製し、この光半導体装置の高温での通電輝度劣化を測定した。その結果を下記の表1に示す。なお、通電輝度劣化の測定は、次のようにして行った。すなわち、光半導体装置(LEDデバイス)に定電流を流し、輝度として電流印加後5秒後の受光素子の出力電流値を求め劣化率を測定した。測定条件は、評価素子 $0.5 \times 0.5 \text{mm}$ のGaAs、パッケージとしては、直径5mmのパイロットランプを用い、80℃雰囲気下において、20mA通電の1000時間後の輝度劣化率である。

【0019】

【表1】

* 20

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
輝度劣化率 (%)	3	9	7	6	70	75	82
樹脂硬化物の Tg (℃)	130	135	132	128	75	80	70

【0020】上記表1の結果から、比較例1~3の樹脂はTgが低いため、樹脂の耐熱性が低く、樹脂が熱劣化で黄変し、樹脂の光透過率が大きく低下したため輝度が劣化した。それに対し、各実施例は樹脂の耐熱性が高いので熱劣化もなく、輝度劣化が抑制された。

【0021】

【発明の効果】以上の如く、本発明においては、水酸基量 $5 \times 10^{-5} \text{mol/g}$ 以下かつ粒子径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下 ※

※のシリカ粒子を用いてなる透明封止樹脂組成物により光半導体素子を封止しているもので、得られる光半導体装置は耐熱性、低応力性および透明性に優れる。なお今迄の説明では、熱硬化性樹脂として透明封止樹脂を取り上げて説明してきたが、本発明の技術思想は樹脂封止半導体全般の耐熱性、低応力性を良好にするためにも適用可能であり、従って透明な熱硬化性樹脂以外の熱硬化性樹脂を用いる場合にも有用である。